

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/064540 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 67/04**,
67/06, 67/20, C09C 3/04, 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00591

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Januar 2003 (22.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 04 304.3 1. Februar 2002 (01.02.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REISACHER, Hans-
Ulrich** [DE/DE]; Riethburgstr. 11, 67133 Maxdorf
(DE). **GONZALEZ GOMEZ, Juan Antonio** [DE/DE];
Berthold-Schwarz-Str. 10, 67063 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

WO 03/064540 A1

(54) Title: GRANULAR PIGMENT

(54) Bezeichnung: PIGMENTGRANULATE

(57) Abstract: Granular pigment with an average particle size of 50 to 5000 μm and a BET surface area of $\geq 15\text{m}^2/\text{g}$, essentially comprising the following components: (A) 60 to 90 wt. % of at least one pigment and (B) 10 to 40 wt. % of at least one non-ionic surface-active additive based on polyethers, method for production thereof and for the colouring of high molecular weight organic and inorganic materials.

(57) Zusammenfassung: Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\geq 15\text{m}^2/\text{g}$, enthaltend als wesentliche Bestandteile (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und (B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern, und Verfahren zur ihrer Herstellung und zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

Pigmentgranulate

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, welche als wesentliche Bestandteile

10 (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern

15 enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmentgranulate und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

20

Zur Pigmentierung von flüssigen Systemen, wie Anstrichmitteln, Lacken, Dispersions- und Druckfarben, werden üblicherweise Pigmentpräparationen eingesetzt, die Wasser, organisches Lösungsmittel oder Mischungen davon enthalten. Neben anionischen, kationischen, nichtionischen oder amphoteren Dispergiermitteln müssen diesen Pigmentpräparationen in der Regel weitere Hilfsmittel, wie Eintrocknungsverhinderer, Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit, Verdicker und Antihautmittel, zur Stabilisierung zugesetzt werden.

30

Es bestand Bedarf an neuen Pigmentzubereitungen, die in ihren koloristischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit den flüssigen Präparationen vergleichbar sind, jedoch nicht die genannten Zusätze erfordern und leichter zu handhaben sind. Durch einfaches Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die vergleichbare Anwendungseigenschaften aufweisen.

35 Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die vergleichbare Anwendungseigenschaften aufweisen.

In den US-A-4 056 402 und 4 127 422 werden trockene, nicht stauende Pigmentzubereitungen für wasserbasierende Beschichtungssysteme beschrieben. Diese Pigmentzubereitungen enthalten jedoch neben nichtionischen Dispergiermitteln als wesentlichen Bestandteil mindestens 10 Gew.-% wasserlösliche Celluloseether bzw. wasserdispergierbare Polyvinylverbindungen und unterscheiden sich

45 daher von den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten.

Aus den EP-A-84 645 und 403 917 sind hochkonzentrierte, feste

2

Pigmentzubereitungen für die Pigmentierung von wäßrigen, alkoholischen und wäßrig-alkoholischen Lacken und Druckfarben bekannt, die bis zu 30 Gew.-% eines Additivs auf der Basis von Umsetzungsprodukten von mindestens zweiwertigen Aminen mit Propylenoxid und
5 Ethylenoxid enthalten, jedoch in feinteiliger Form vorliegen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, feste Pigmentzubereitungen bereitzustellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und besonders
10 leichte Dispergierbarkeit (Einrührbarkeit, "Stir-in"-Verhalten) in Anwendungsmedien verschiedenster Art, auszeichnen.

Demgemäß wurden Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ gefunden,
15 den, welche als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächen-
20 aktiven Additivs auf der Basis von Polyethern

enthalten.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pigmentgranulate
25 gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.

30 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentgranulate durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

35 Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate enthalten als wesentliche Bestandteile das Pigment (A) und das nichtionische oberflächenaktive Additiv (B). Sie sind frei von Verdickern, wie Celluloseether, und Filmbildnern, wie Polyvinylacetaten und -alkoholen.

40 Die mittlere Korngröße der erfindungsgemäßen Pigmentgranulate liegt bei 50 bis 5000 μm , insbesondere bei 100 bis 1000 μm .

Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Pigmentgranulate beträgt
45 $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäßen Pigmentgranu-

3

5 laten organische oder anorganische Pigmente enthalten sein.
Selbstverständlich können die Pigmentgranulate auch Mischungen
verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pig-
mente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten
5 enthalten.

Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben
dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis
5 5 µm.

10

Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um
organische Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente (Farbpigmente). Anor-
ganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente sowie Glanz-
pigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anor-
15 ganischen Pigmente sein.

Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farb-
pigmente genannt:

20 - Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25;

C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64
und 67;

25

C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9,
12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3,
48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53,
53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112,
146, 148, 170, 175, 184, 185, 187,
191:1, 208, 210, 245, 247 und 251;

30

C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73,
74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183
und 191;

C.I. Pigmente Violet 32;

35 - Disazopigmente:

C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 und 72;

C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17,
81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174,
176 und 188;40 - Disazokondensations-
pigmente:

C.I. Pigment Yellow 93, 95 und 128;

C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220,
221, 242 und 262;

C.I. Pigment Brown 23 und 41;

45 - Anthanthronpigmente:

C.I. Pigment Red 168;

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;
C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidin-
5 pigmente: C.I. Pigment Yellow 108;
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49;
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;
- 10 - Chinophthalon-
pigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Diketopyrrolopyrrol-
15 pigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und
272;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
20 C.I. Pigment Blue 80;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;
- 25 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigmente Orange 61 und 69;
C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 30 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257;
35 C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153
und 177;
C.I. Pigment Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43;
40 C.I. Pigment Red 194;
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190
und 224;
- 45 C.I. Pigment Violet 29;
- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,

5

15:3, 15:4, 15:6 und 16;
C.I. Pigment Green 7 und 36;

- Pyranthronpigmente:
5 C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;
- Pyrazolochinazolon-
pigmente:
C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;
- 10 - Thioindigopigmente:
C.I. Pigment Red 88 und 181;
C.I. Pigment Violet 38;
- Triarylcarbonium-
pigmente:
15 C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;
- C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- 20 - C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:

- 25 - Weißpigmente:
Titandioxid (C.I. Pigment White 6),
Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid,
Lithopone;
- Schwarzpigmente:
30 Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black
11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinell-
schwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß
(C.I. Pigment Black 7);
- Buntpigmente:
35 Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chrom-
grün (C.I. Pigment Green 48); Kobaltgrün
(C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün;
- Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36;
C.I. Pigment Blue 72); Ultramarinblau;
40 Manganblau;
- Ultramarinviolett; Kobalt- und Mangan-
violett;
- 45 Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101);
Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red
108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265);

Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

- 5 Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown, 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;
- 10 Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75); Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35);
- 15 Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).
- 20 Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinksulfid, natürliche Glimmer, natürliche und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.
- 25 Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden
- 30 beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.
- Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Additiv auf der Basis von Polyethern.
- 35 Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden und Polypropylenoxiden, sind vor allem Alkylenoxidblockcopolymere als Komponente (B) geeignet.
- 40 Ganz besonders geeignet sind dabei Copolymere, die Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke aufweisen. Sie können wie die ungemischten Polyalkylenoxide durch Polyaddition dieser Alkylenoxide an gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole und aliphatische Amine erhalten werden, wobei diese
- 45 Starterverbindungen zunächst mit Ethylenoxid und dann mit Propylenoxid oder vorzugsweise zunächst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt werden.

- Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome. Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol, 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole wie C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole genannt. Von besonderem Interesse sind die Fettalkohole, die durch Fettspaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 400 bis 2000 auf.
- Als aromatische Alkohole eignen sich neben α - und β -Naphthol und deren C₁-C₄-Alkylderivaten insbesondere Phenol und seine C₁-C₁₂-Alkylderivate, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol.
- Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen.
- Neben den Alkylenoxidaddukten an diese einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.
- Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel $H_2N-(R-NR^1)_n-H$ (R: C₂-C₆-Alkylen; R¹: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; n: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethylendiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-amino-propylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethylendiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.
- Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.
- Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 40000, vorzugsweise 1500 bis 30000, auf.

Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C₂-C₆-Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

- 10 Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid
- 15 liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 15000, auf.

- 20 Derartige Alkylenoxidblockcopolymere sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

- In Abhängigkeit von dem Anwendungsmedium, in dem die erfindungs-
25 gemäßen Pigmentgranulate eingesetzt werden sollen, wählt man Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit unterschiedlichen HLB-Werten (Hydrophilic-Lipophilic Balance) aus.

- So sind für den Einsatz in wässrigen, wässrig/alkoholischen und
30 alkoholischen Systemen Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa ≥ 10 bevorzugt, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von in der Regel ≥ 25 Gew.-% entspricht.

- Sollen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate in kohlenwasser-
35 stoffbasierenden (z.B. mineralöl- und xylohaltigen) Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis zum Einsatz kommen, so sind Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa < 10 besonders geeignet, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von im allgemeinen < 25 Gew.-% entspricht.

- 40 Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate enthalten 60 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%, der Komponente (A) und 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B).

- 45 Sie können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wässriger, zumindest einen Teil des nichtionischen

Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.

- 5 Das Pigment (A) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden.

- Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich um ein gefinish-
10 tes Produkt, d.h. die Primärkorngröße des Pigments ist bereits auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish muß insbesondere bei organischen Pigmenten durchgeführt werden, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware nicht für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmen-
15 ten, z.B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die Einstellung der Primärkorngröße auch bei der Pigmentsynthese erfolgen, so daß die anfallenden Pigmentsuspensionen direkt beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

- 20 Da das gefinishte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es in wäßriger Suspension einer Naßzerkleinerung, z.B. einer Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

- 25 Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des im fertigen Pigmentgranulat enthaltenen Additivs (B) anwesend sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (B) vor der Naßzerkleinerung zu.

- 30 Die Sprühgranulierung führt man erfindungsgemäß vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durch. Die Suspension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Das Additiv (B) schmilzt bei den Trocknungstemperaturen auf und führt so zur Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit
35 besonders glatter Oberfläche.

- Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustritts-
40 temperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt in der Regel bei < 2 Gew.-%.

- 45 Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate zeichnen sich bei der Anwendung durch ihre hervorragenden, den flüssigen Pigmentpräparationen vergleichbaren, koloristischen Eigenschaften, ins-

10

besondere ihre Farbstärke und Brillanz, ihren Farbton und ihr Deckvermögen, und vor allem durch ihr Stir-in-Verhalten aus, d.h. sie können mit sehr geringem Energieeintrag durch einfaches Einrühren oder Schütteln in den Anwendungsmedien verteilt werden.

5

Im Vergleich zu flüssigen Pigmentpräparationen weisen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate zudem folgende Vorteile auf: Sie haben einen höheren Pigmentgehalt. Während flüssige Präparationen bei der Lagerung zu Viskositätsänderungen neigen und mit

- 10 Konservierungsmitteln und Mitteln zur Erhöhung der Gefrier- und/oder Eintrocknungsbeständigkeit versetzt werden müssen, zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate sehr gute Lagerstabilität. Sie sind hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Da sie lösungsmittelfrei
15 sind, weisen sie höhere Flexibilität in der Anwendung auf.

- Außerdem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate durch ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung, gute
20 Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubfreiheit bei Handling und Applikation aus.

- Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen
25 Materialien jeglicher Art. Flüssige Anwendungsmedien können dabei auch rein wässrig sein, Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, enthalten oder nur auf organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, z.B. Methylethylketon, Amiden, z.B. N-Methylpyrrolidon und Dimethyl-
30 formamid, Estern, z.B. Essigsäureethyl- und -butylester und Methoxypropylacetat, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Xylol, Mineralöl und Benzin, basieren.

- Falls der HLB-Wert des in den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten
35 enthaltenen Additivs (B) nicht wie oben beschrieben auf den Charakter des Anwendungsmediums abgestimmt ist, können die Granulate zunächst in ein mit dem jeweiligen Anwendungsmedium verträgliches Lösungsmittel eingerührt werden, was wiederum mit sehr geringem Energieeintrag möglich ist, und dann in dieses Anwendungsmedium
40 eingetragen werden. So können z.B. Aufschlammungen von Pigmentgranulaten mit hohen HLB-Werten in Glykolen oder sonstigen in der Lackindustrie üblichen Lösungsmitteln, wie Methoxypropylacetat, verwendet werden, um die Pigmentgranulate mit kohlenwasserstoffbasierenden Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis ver-
45 träglich zu machen.

Als Beispiele für Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pig-

11

- mentgranulaten eingefärbt werden können, seien genannt: Lacke, z.B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke, strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Bautenaußen- als auch -innenbereich, z.B. Holzanstrichmittel, Kalkfarben, Leimfarben,
- 5 Dispersionsfarben; Druckfarben, z.B. Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textildruckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-Jet-Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentgranulat Wasser zugesetzt),
- 10 z.B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips; Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z.B. Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in der Pharmaindustrie
- 15 verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien.

Beispiele

Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten

- 20 Die Herstellung der Pigmentgranulate erfolgte, indem eine Suspension von 20 kg (Beispiel 1: 35 kg) Additiv (B) und 80 kg gefinishtem Pigment (A) in einer Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von 0,8 μm gemahlen und dann in einem Sprühturm mit Einstoffdüse
- 25 (Gaseintrittstemperatur 170°C, Gasaustrittstemperatur 80°C) sprühgranuliert wurde.

- Die Bestimmung der Farbstärke der Pigmentgranulate erfolgte farbmetrisch in der Weißaufhellung (Angabe der Färbeäquivalente FAE, DIN 55986) in einer wasserbasierenden Dispersionsfarbe. Dazu
- 30 wurde eine Mischung von jeweils 1,25 g Pigmentgranulat und 50 g eines wasserbasierenden Prüfbinders auf Styrol/Acrylatbasis mit einem Weißpigmentgehalt von 16,4 Gew.-% (TiO_2 , Kronos 2043) (Prüfbinder 00-1067, BASF) in einem 150 ml-Kunststoffbecher mit einem
- 35 Schnellrührer 3 min bei 1500 U/min homogenisiert. Die erhaltene Farbe wurde dann mit einer 100 μm -Spiralraker auf schwarz/weißen Prüfkarton aufgezogen und 30 min getrocknet.

- Den jeweils analogen Dispersionsfarben, die mit handelsüblichen wäßrigen Präparationen der Pigmente hergestellt wurden, wurde der
- 40 FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte < 100 bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte > 100 entsprechend eine kleinere Farbstärke.

- 45 In der folgenden Tabelle sind Einzelheiten zu den hergestellten Pigmentgranulaten (Zusammensetzung, mittlere Korngröße d_{50} -Wert, BET-Oberfläche) sowie die jeweils erhaltenen FAE-Werte zusammenge-

12

stellt. Als nichtionische Additive (B) wurden eingesetzt..

B1: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylen-
oxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem
5 mittleren Molekulargewicht M_n von 12000

B2: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylen-
oxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem
10 mittleren Molekulargewicht M_n von 6700

B3: Propylenoxid/Ethylenoxid/Blockcopolymer mit zentralem Poly-
propylenoxidblock, einem Ethylenoxidgehalt von 50 Gew.-% und
einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6500

15 Tabelle

Bsp.	Pigment (A)	Additiv (B)	d_{50} [μm]	BET [m^2/g]	FAE
1	C.I. P.Y. 42	B1	330	4	110
2	C.I. P.Y. 74	B3	270	2	108
20 3	C.I. P.Y. 138	B3	280	1	105
4	C.I. P.Y. 184	B1	300	1	105
5	C.I. P.R. 101	B1	320	4	107
6	C.I. P.R. 112	B1	330	1	106
7	C.I. P.R. 122	B1	280	2	106
8	C.I. P.V. 19	B1	270	1	108
25 9	C.I. P.V. 23	B1	290	1	108
10	C.I. P.B. 15:2	B2	300	3	109
11	C.I. P.B. 15:3	B1	300	8	105
12	C.I. P.G. 7	B1	280	1	107
13	C.I. P.Bk. 7	B1	310	5	108

30

35

40

45

Patentanspruch

1. Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis
5 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, enthaltend
als wesentliche Bestandteile
(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und
10 (B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen ober-
flächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern.
2. Pigmentgranulate nach Anspruch 1, die als Komponente (B)
Alkylenoxidblockcopolymere enthalten.
15
3. Pigmentgranulate nach Anspruch 1 oder 2, die als Komponente
(B) Alkylenoxidaddukte an Amine oder Alkohole enthalten.
4. Pigmentgranulate nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als Kompo-
20 nente (B) Blockcopolymere enthalten, die durch sequentielle
Polyaddition von Propylenoxid und Ethylenoxid auf mindestens
bifunktionelle Amine oder Alkohole erhalten werden.
5. Verfahren zur Herstellung von Pigmentgranulaten gemäß den An-
25 sprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment
(A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs
(B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft
und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der rest-
lichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.
30
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Sprühgranulierung in einem Sprühturm mit Einstoffdüse
durchführt.
- 35 7. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und
anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man
Pigmentgranulate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch Einrühren
oder Schütteln in diese Materialien einträgt.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben, Tinten, Baustoffe und
cellulosehaltige Systeme einfärbt, die als flüssige Phase
Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser
und organischen Lösungsmitteln enthalten.
45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B67/04 C09B67/06 C09B67/20 C09C3/04 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 31 32 303 A (BAYER AG) 24 February 1983 (1983-02-24) page 5, line 25 ---	1, 2
A	US 4 056 402 A (GUZI JR JOHN) 1 November 1977 (1977-11-01) cited in the application abstract ---	1-8
A	US 4 127 422 A (GUZI JR JOHN ET AL) 28 November 1978 (1978-11-28) cited in the application examples ---	1-8
X	EP 0 084 645 A (BASF AG) 3 August 1983 (1983-08-03) cited in the application examples 3,4,16 --- -/--	1,3-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2003

Date of mailing of the international search report

13/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 103 173 A (BAYER AG) 30 May 2001 (2001-05-30) page 7, line 1 - line 3; example 4 ----	1,2,5,6
X	US 4 624 678 A (SCHNEIDER DIETER) 25 November 1986 (1986-11-25) column 2, line 51 - line 56 column 4, line 35 - line 36 example 3 ----	1
A	EP 0 403 917 A (BASF AG) 27 December 1990 (1990-12-27) cited in the application the whole document ----	1,3,4
A	EP 0 702 062 A (CIBA GEIGY AG) 20 March 1996 (1996-03-20) abstract; claims ----	1,5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199404 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1994-031973 XP002239362 & JP 05 339514 A (TOYO INK MFG CO), 21 December 1993 (1993-12-21) abstract ----	1
A	DE 41 34 079 A (HOECHST AG) 21 May 1992 (1992-05-21) the whole document ----	1,3
A	EP 0 860 476 A (BAYER AG) 26 August 1998 (1998-08-26) tables -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00591

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3132303	A	24-02-1983	DE 3132303 A1	24-02-1983
US 4056402	A	01-11-1977	AU 513085 B2	13-11-1980
			AU 2814077 A	01-03-1979
			BR 7705606 A	06-06-1978
			CA 1077178 A1	06-05-1980
			CH 624983 A5	31-08-1981
			DE 2737737 A1	02-03-1978
			DK 375577 A	25-02-1978
			FR 2362906 A1	24-03-1978
			GB 1583213 A	21-01-1981
			IT 1192191 B	31-03-1988
			JP 53026827 A	13-03-1978
			MX 4295 E	17-03-1982
			NL 7709309 A	28-02-1978
US 4127422	A	28-11-1978	AT 342163 B	28-03-1978
			AT 687475 A	15-07-1977
			CA 1046176 A1	09-01-1979
			CH 621817 A5	27-02-1981
			DE 2608993 A1	11-11-1976
			FR 2309617 A2	26-11-1976
			GB 1499056 A	25-01-1978
			IT 1054708 B	30-11-1981
			NL 7514188 A	01-11-1976
EP 0084645	A	03-08-1983	DE 3151753 A1	07-07-1983
			AU 557152 B2	11-12-1986
			AU 9192982 A	07-07-1983
			DE 3266876 D1	14-11-1985
			DK 575482 A	30-06-1983
			EP 0084645 A2	03-08-1983
			JP 58118858 A	15-07-1983
			US 4464203 A	07-08-1984
EP 1103173	A	30-05-2001	DE 19954401 A1	06-12-2001
			CA 2325333 A1	12-05-2001
			CN 1296040 A	23-05-2001
			EP 1103173 A1	30-05-2001
			JP 2001187846 A	10-07-2001
US 4624678	A	25-11-1986	CH 658667 A5	28-11-1986
			DE 3515797 A1	07-11-1985
			FR 2563837 A1	08-11-1985
			GB 2158084 A , B	06-11-1985
			JP 1916471 C	23-03-1995
			JP 6041567 B	01-06-1994
			JP 60240767 A	29-11-1985
EP 0403917	A	27-12-1990	DE 3920251 A1	03-01-1991
			DE 59004585 D1	24-03-1994
			DK 403917 T3	14-03-1994
			EP 0403917 A1	27-12-1990
			ES 2062187 T3	16-12-1994
			JP 3103480 A	30-04-1991
			US 5082498 A	21-01-1992
EP 0702062	A	20-03-1996	US 5584922 A	17-12-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0702062	A	US 5648408 A	15-07-1997	
		CA 2158098 A1	15-03-1996	
		CA 2158101 A1	15-03-1996	
		CA 2158103 A1	15-03-1996	
		DE 69513116 D1	09-12-1999	
		DE 69513116 T2	21-09-2000	
		DE 69519411 D1	21-12-2000	
		DE 69519411 T2	29-03-2001	
		DE 69526472 D1	29-05-2002	
		DE 69526472 T2	28-11-2002	
		EP 0702063 A2	20-03-1996	
		EP 0702055 A2	20-03-1996	
		EP 0702062 A2	20-03-1996	
		ES 2139172 T3	01-02-2000	
		ES 2173160 T3	16-10-2002	
		ES 2152375 T3	01-02-2001	
		JP 8199082 A	06-08-1996	
		JP 8198973 A	06-08-1996	
		JP 8183862 A	16-07-1996	
		TW 396193 B	01-07-2000	
		TW 440580 B	16-06-2001	
		US 5667580 A	16-09-1997	
		US 5554217 A	10-09-1996	
		US 5820666 A	13-10-1998	
JP 5339514	A	21-12-1993	JP 2939393 B2	25-08-1999
DE 4134079	A	21-05-1992	DE 4134079 A1	21-05-1992
			JP 4272964 A	29-09-1992
			US 5199985 A	06-04-1993
EP 0860476	A	26-08-1998	DE 19706899 C1	05-11-1998
			AU 729338 B2	01-02-2001
			AU 5467698 A	27-08-1998
			BR 9800645 A	14-03-2000
			CA 2229972 A1	21-08-1998
			CN 1199758 A	25-11-1998
			EP 0860476 A2	26-08-1998
			JP 10237351 A	08-09-1998
			NZ 329787 A	28-01-1999
			US 5961710 A	05-10-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B67/04 C09B67/06 C09B67/20 C09C3/04 C09C3/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile:	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 31 32 303 A (BAYER AG) 24. Februar 1983 (1983-02-24) Seite 5, Zeile 25 ---	1,2
A	US 4 056 402 A (GUZI JR JOHN) 1. November 1977 (1977-11-01) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1-8
A	US 4 127 422 A (GUZI JR JOHN ET AL) 28. November 1978 (1978-11-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiele ---	1-8
X	EP 0 084 645 A (BASF AG) 3. August 1983 (1983-08-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 3,4,16 ---	1,3-8
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 03/00591

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 103 173 A (BAYER AG) 30. Mai 2001 (2001-05-30) Seite 7, Zeile 1 - Zeile 3; Beispiel 4 ---	1,2,5,6
X	US 4 624 678 A (SCHNEIDER DIETER) 25. November 1986 (1986-11-25) Spalte 2, Zeile 51 - Zeile 56 Spalte 4, Zeile 35 - Zeile 36 Beispiel 3 ---	1
A	EP 0 403 917 A (BASF AG) 27. Dezember 1990 (1990-12-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,3,4
A	EP 0 702 062 A (CIBA GEIGY AG) 20. März 1996 (1996-03-20) Zusammenfassung; Ansprüche ---	1,5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199404 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1994-031973 XP002239362 & JP 05 339514 A (TOYO INK MFG CO), 21. Dezember 1993 (1993-12-21) Zusammenfassung ---	1
A	DE 41 34 079 A (HOECHST AG) 21. Mai 1992 (1992-05-21) das ganze Dokument ---	1,3
A	EP 0 860 476 A (BAYER AG) 26. August 1998 (1998-08-26) Tabellen -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3132303	A	24-02-1983	DE	3132303 A1	24-02-1983
US 4056402	A	01-11-1977	AU	513085 B2	13-11-1980
			AU	2814077 A	01-03-1979
			BR	7705606 A	06-06-1978
			CA	1077178 A1	06-05-1980
			CH	624983 A5	31-08-1981
			DE	2737737 A1	02-03-1978
			DK	375577 A	25-02-1978
			FR	2362906 A1	24-03-1978
			GB	1583213 A	21-01-1981
			IT	1192191 B	31-03-1988
			JP	53026827 A	13-03-1978
			MX	4295 E	17-03-1982
			NL	7709309 A	28-02-1978
US 4127422	A	28-11-1978	AT	342163 B	28-03-1978
			AT	687475 A	15-07-1977
			CA	1046176 A1	09-01-1979
			CH	621817 A5	27-02-1981
			DE	2608993 A1	11-11-1976
			FR	2309617 A2	26-11-1976
			GB	1499056 A	25-01-1978
			IT	1054708 B	30-11-1981
			NL	7514188 A	01-11-1976
EP 0084645	A	03-08-1983	DE	3151753 A1	07-07-1983
			AU	557152 B2	11-12-1986
			AU	9192982 A	07-07-1983
			DE	3266876 D1	14-11-1985
			DK	575482 A	30-06-1983
			EP	0084645 A2	03-08-1983
			JP	58118858 A	15-07-1983
			US	4464203 A	07-08-1984
EP 1103173	A	30-05-2001	DE	19954401 A1	06-12-2001
			CA	2325333 A1	12-05-2001
			CN	1296040 A	23-05-2001
			EP	1103173 A1	30-05-2001
			JP	2001187846 A	10-07-2001
US 4624678	A	25-11-1986	CH	658667 A5	28-11-1986
			DE	3515797 A1	07-11-1985
			FR	2563837 A1	08-11-1985
			GB	2158084 A , B	06-11-1985
			JP	1916471 C	23-03-1995
			JP	6041567 B	01-06-1994
			JP	60240767 A	29-11-1985
EP 0403917	A	27-12-1990	DE	3920251 A1	03-01-1991
			DE	59004585 D1	24-03-1994
			DK	403917 T3	14-03-1994
			EP	0403917 A1	27-12-1990
			ES	2062187 T3	16-12-1994
			JP	3103480 A	30-04-1991
			US	5082498 A	21-01-1992
EP 0702062	A	20-03-1996	US	5584922 A	17-12-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0702062 A		US 5648408 A	15-07-1997
		CA 2158098 A1	15-03-1996
		CA 2158101 A1	15-03-1996
		CA 2158103 A1	15-03-1996
		DE 69513116 D1	09-12-1999
		DE 69513116 T2	21-09-2000
		DE 69519411 D1	21-12-2000
		DE 69519411 T2	29-03-2001
		DE 69526472 D1	29-05-2002
		DE 69526472 T2	28-11-2002
		EP 0702063 A2	20-03-1996
		EP 0702055 A2	20-03-1996
		EP 0702062 A2	20-03-1996
		ES 2139172 T3	01-02-2000
		ES 2173160 T3	16-10-2002
		ES 2152375 T3	01-02-2001
		JP 8199082 A	06-08-1996
		JP 8198973 A	06-08-1996
		JP 8183862 A	16-07-1996
		TW 396193 B	01-07-2000
		TW 440580 B	16-06-2001
		US 5667580 A	16-09-1997
		US 5554217 A	10-09-1996
		US 5820666 A	13-10-1998
JP 5339514 A	21-12-1993	JP 2939393 B2	25-08-1999
DE 4134079 A	21-05-1992	DE 4134079 A1	21-05-1992
		JP 4272964 A	29-09-1992
		US 5199985 A	06-04-1993
EP 0860476 A	26-08-1998	DE 19706899 C1	05-11-1998
		AU 729338 B2	01-02-2001
		AU 5467698 A	27-08-1998
		BR 9800645 A	14-03-2000
		CA 2229972 A1	21-08-1998
		CN 1199758 A	25-11-1998
		EP 0860476 A2	26-08-1998
		JP 10237351 A	08-09-1998
		NZ 329787 A	28-01-1999
		US 5961710 A	05-10-1999